

ACID ADDUCT SALT OF 3-ETHYNYL ANILINE COMPOUND AND PURIFICATION OF 3-ETHYNYL ANILINE COMPOUND

Patent Number: JP10036326
Publication date: 1998-02-10
Inventor(s): YAMAKAWA KAZUYOSHI; SATO TADAHISA
Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD
Requested Patent: JP10036326
Application Number: JP19960207787 19960718
Priority Number(s):
IPC Classification: C07C211/46; C07C209/84
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new acid adduct salt having the form of a specific acid adduct salt, capable of being easily crystallized for its purification, excellent in storage stability and useful as an intermediate for synthesizing thermosetting resins, nonlinear optical materials, etc.

SOLUTION: A compound of formula I [X<-> is BF4 <-> , PF6 <-> , ClO4 <-> , a halogen ion, a group of formula II (R<1> is OH, an alkyl, an aryl), a group of formula III (Z is a single bond, methylene, ethylene, phenylene)]. For example, 3-ethynylaniline sulfuric acid salt. The compound of formula I is obtained by dissolving a 3-ethynylaniline compound in an organic solvent (preferably an aromatic hydrocarbon solvent, an aliphatic hydrocarbon solvent, an ester solvent), adding an acid of the formula: HX to the solution and subsequently filtering off the deposited crystals.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

Applicants: Timothy Norris et al.
Serial No.: 09/711,272
Filed: November 9, 2000
Exhibit 12

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-36326

(43) 公開日 平成10年(1998)2月10日

(51) Int.Cl.⁶
C 07 C 211/46
209/84

識別記号
8828-4H
8828-4H

F I
C 07 C 211/46
209/84

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全7頁)

(21) 出願番号 特願平8-207787

(22) 出願日 平成8年(1996)7月18日

(71) 出願人 000005201
富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72) 発明者 山川 一義
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内
(72) 発明者 佐藤 忠久
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内
(74) 代理人 弁理士 飯田 敏三

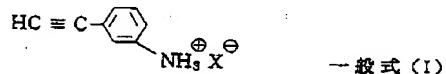
(54) 【発明の名称】 3-エチニルアニリン化合物の酸付加塩及び3-エチニルアニリン化合物の精製方法

(57) 【要約】

【課題】 純度が高く、保存安定性に優れた3-エチニルアニリン化合物を提供する。

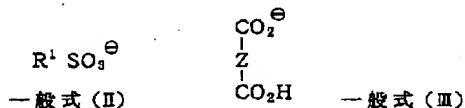
【解決手段】 一般式(I)で表わされる3-エチニルアニリン化合物の酸付加塩。

【化1】



(式中、 X^- は $B F_4^-$ 、 $P F_6^-$ 、 $C 1 O_4^-$ 、ハロゲンイオン又は一般式(II)もしくは(III)で表わされる基を示す。)

【化2】

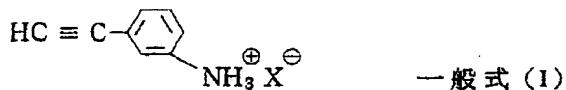


(式中、 R^1 はヒドロキシ基、アルキル基又はアリール基を、 Z は単結合、メチレン基、エチレン基又はフェニレン基を示す。)

【特許請求の範囲】

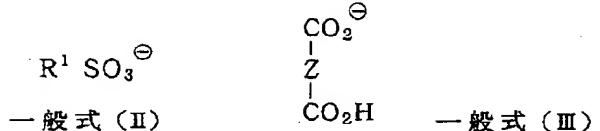
【請求項1】 一般式(I)で表わされる3-エチニルアニリン化合物の酸付加塩。

【化1】



(式中、 X^- は BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、ハロゲンイオン又は一般式(II)もしくは(III)で表わされる基を示す。)

【化2】



(式中、 R^1 はヒドロキシ基、アルキル基又はアリール基を、 Z は単結合、メチレン基、エチレン基又はフェニレン基を示す。)

【請求項2】 3-エチニルアニリン化合物を一般式(I)で表わされる酸付加塩とし、精製することを特徴とする3-エチニルアニリン化合物の精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は熱硬化性樹脂、非線形光学材料などの合成中間体である3-エチニルアニリン化合物の安定化酸付加塩及び3-エチニルアニリン化合物の精製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 3-エチニルアニリン化合物はポリイミド、ポリイミンなどの構成要素となりうるアミノ基と、熱、光などにより重合しやすいアセチレン基を分子内に有する興味深い化合物であり、数多くの用途が期待され、報告がなされている。例えば、熱硬化性樹脂（米国特許第4485231号、米国特許第4442278号、米国特許第5138028号、特開平4-275259号など）、非線形光学材料（特開平1-233263号、特開昭63-68549号など）、医農薬品（米国特許第5360802号、特開昭57-118568号、特開昭56-164160号など）などの原料中間体として有用である。

【0003】 このように、種々の用途が期待される3-エチニルアニリン化合物は文献既知の方法（J. Org. Chem., 44, 3671 (1979); 同44, 1233 (1979)）によって合成できるが油状物であり、その精製は、もっぱら蒸留によって行われる（沸点135°C/30mmHg）。しかし、熱的に重合しやすいという性質ゆえ、蒸留時の回収率が低くなってしまうという欠点を有しており、改良が望まれている。また、アニリン類に共通の性質として、空気によって酸

化されやすく、着色しやすいという性質があるが、3-エチニルアニリン化合物も例外ではない。実際、試薬で入手できる3-エチニルアニリン化合物も着色した、純度の低いものであり、使用にあたり精製が必要な場合が多く、精製法の改良のみならず、保存時の安定化に関する改良も望まれている。

【0004】

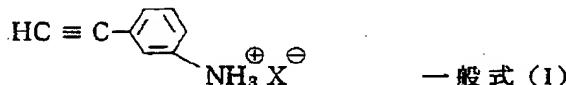
【発明が解決しようとする課題】 本発明は純度が高く保存安定性に優れた3-エチニルアニリン化合物を提供することを目的とする。本発明は3-エチニルアニリン化合物の安定化方法及び精製方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、3-エチニルアニリン化合物を、特定の酸を付加した塩の形態にすると結晶化し、容易に精製でき、さらに保存安定性が格段に向上し、上記課題を解決できるとの知見に基づいてなされたものである。すなわち、本発明は、(1)一般式(I)で表わされる3-エチニルアニリン化合物の酸付加塩。

【0006】

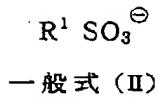
【化3】



【0007】 (式中、 X^- は BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、ハロゲンイオン又は一般式(II)もしくは(III)で表わされる基を示す。)

【0008】

【化4】



【0009】(式中、 R^1 はヒドロキシ基、アルキル基又はアリール基を、 Z は単結合、メチレン基、エチレン基又はフェニレン基を示す。)、及び(2)3-エチルアニリン化合物を一般式(I)で表わされる酸付加塩とし、精製することを特徴とする3-エチニルアニリン化合物の精製方法を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に本発明の化合物、及びその調製方法について説明する。一般式(I)において、 X^- は BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、ハロゲンイオン(好ましくは、 Cl^- 、 Br^- 、 I^-)又は一般式(II)あるいは一般式(III)で表わされる基であり、好ましくは、一般式(II)あるいは一般式(III)で表わされる基である。一般式(II)において、 R^1 はヒドロキシ基(この時 HX は硫酸を表わす。)、好ましくは炭素数1~8のアルキル基(例えばメチル、エチル)、又は好ましくは炭素数6~15のアリール基(例えばフェニル、p-トルリル)を表わす。より好ましくは R^1 はヒドロキシ基、メチル基、フェニル基、p-トルリル基を表わす。一般式(III)において、 Z は単結合(この時 HX はシュウ酸を表わす。)、メチレン基、エチレン基、フェニレン基を表わし、好ましくは単結合又はo-フェニレン基を表わし、特に好ましくは単結合を表わす。

【0011】次に本発明の化合物の調製方法を説明する。3-エチニルアニリン化合物を有機溶媒に溶解し、これに HX で表わされる酸を加え、析出した結晶を沪過することによって、本発明の酸付加塩は容易に得られ、沪過によって不純物との分離精製が行われる。この時、有機溶媒としては任意のものを用いることができるが、好ましくはトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、n-ヘキサン、ペンタンなどの脂肪族炭化水素系



溶媒、酢酸エチルなどのエステル系溶媒、エーテル、ジメトキシエタンなどのエーテル系溶媒、塩化メチレン、ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール系溶媒、ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶媒の他、アセトニトリル、スルホランなどが用いられ、これらの溶媒を混合して用いてもよい。特に好ましくは、芳香族炭化水素系溶媒、脂肪族炭化水素系溶媒、エステル系溶媒が用いられる。

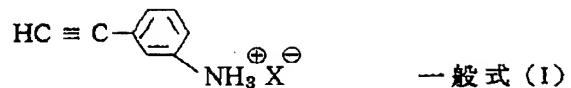
【0012】3-エチニルアニリン化合物に対して、1~1000倍量(重量)、好ましくは3~100倍量、特に好ましくは5~20倍量の溶媒が用いられる。 HX で表わされる酸は、3-エチニルアニリン化合物に対して、0.45~3当量、好ましくは0.5~2当量用いられる。結晶である酸付加塩は、長期保存できる安定性の高い化合物であり、アルカリ水によって中和することによって容易に3-エチニルアニリン化合物にもどすことができる。アルカリ水としては水酸化ナトリウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液、重炭酸ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、炭酸カリウム水溶液などが用いられるが、この時、溶解、分離を促進する目的で任意の有機溶媒を加えることも可能である。本発明方法は粗製3-エチニルアニリン化合物の精製方法であり、また精製、粗製に拘わらず、3-エチニルアニリン化合物に対して前記の HX で表わされる酸を加えることによる、3-エチニルアニリン化合物の安定化方法となる。

【0013】次に本発明の具体的な化合物例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0014】

【表1】

表1



化合物 No.	H X
(I)-1	HBF ₄
(I)-2	HPF ₆
(I)-3	HClO ₄
(I)-4	HCl
(I)-5	HBr
(I)-6	HI
(I)-7	H ₂ SO ₄
(I)-8	CH ₃ SO ₃ H
(I)-9	
(I)-10	

表2

化合物No.	HX
(I)-11	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$
(I)-12	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$
(I)-13	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \end{array}$
(I)-14	$\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$
(I)-15	$\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$
(I)-16	$\text{CO}_2\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$

【0016】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0017】参考例。3-エチニルアニリンの合成

文献既知の方法 (J. Org. Chem., 44, 1233 (1979)) により、3-ニトロフェニルアセチレン、3-(3-ヒドロキシ-3-メチルブチニ-1-イル)ニトロベンゼンを経由して、その還元により前駆体となる3-(3-ヒドロキシ-3-メチルブチニ-1-イル)アニリンを得た。

融点117~119°C

¹H-NMR (300MHz: CDCl₃)

δ ppm 1.62 (s, 6H)

6.65 (d, 1H, J=8.3Hz)

6.75 (s, 1H)

6.83 (d, 1H, J=9.0Hz)

7.10 (dd, 1H, J=8.3, 9.0Hz)

【0018】得られた3-(3-ヒドロキシ-3-メチルブチニ-1-イル)アニリン8.75g (0.05モル)にtert-ブタノール50ml、カリウムtert-ブトキシド1.1g (0.01モル)を加え窒素雰囲気下、3時間加熱還流した。さらに生成するアセトン

とtert-ブタノールをゆっくり留去しながら、1時間加熱還流を行った。室温にもどし、水100ml、酢酸エチル100mlを加え、分液を行い、溶媒を留去して、3-エチニルアニリンをかっ色の油状物として5.30g得た。収率90%。

HPLC純度92%（面積%）（液体クロマトグラフィー機種：島津LC-6A；検出波長：254nm；カラム：TSK gel ODS-80TM、溶媒液：メタノール/水=50/50、酢酸0.2%、トリエチルアミン0.2%）

沸点135°C/30mmHg（熱的に分解するため回収率低く、精製効果も低い）

【0019】HPLC純度95%

¹H-NMR (300MHz: CDCl₃)
 δ ppm 3.03 (s, 1H)
3.64 (bs, 2H)
6.63 (dd, 1H, J=8.3, 2.0Hz)
6.79 (d, 1H, J=2.0Hz)
6.90 (d, 1H, J=8.3Hz)
7.11 (dd, 1H, J=8.3, 8.3Hz)

¹H-NMR (300MHz: DMSO-d₆)
 δ ppm 3.96 (s, 1H)
5.23 (bs, 2H)
6.55~6.70 (m, 3H)
6.96~7.06 (m, 1H)

【0020】実施例1. 3-エチニルアニリン硫酸塩((I)-7)の合成

参考例にて合成した3-エチニルアニリンの反応濃縮物1.27g（純度92%として0.01モル）を酢酸エチル20mlに溶解し、水冷下、濃硫酸0.30ml（0.05モル）を滴下した。20分攪拌後、析出した結晶を汎過して、目的物を淡かっ色結晶として1.49g得た。アルカリ水にて中和後、HPLCにて純度を測定すると、純度が向上していることがわかる。

HPLC純度 98.5%

融点138°C（分解）

¹H-NMR (300MHz: DMSO-d₆)
 δ ppm 4.35 (s, 1H)
7.32~7.55 (m, 4H)

アミノ基へのプロトネーションによってケミカルシフトがフリートとほとんど同じケミカルシフトであり、アミノ基へのプロトネーションの効果が弱いことがわかる。

【0021】実施例2. 同様にして得られた代表的な酸付加塩の融点、¹H-NMR、中和後のHPLC純度を以下に示す。

【0022】p-トルエンスルホン酸塩 (I)-10

HPLC純度 99.2%

融点：166~169°C

¹H-NMR (300MHz: DMSO-d₆)

δ ppm 2.32 (s, 3H)
4.32 (s, 1H)
7.14 (d, 2H, J=8.3Hz)
7.26~7.40 (m, 2H)
7.40~7.56 (m, 4H)

硫酸塩同様、プロトネーションによる低磁場シフトが観測される。

【0023】メタンスルホン酸塩 (I)-8

HPLC純度 99.0%

融点：172~175°C

¹H-NMR (300MHz: DMSO-d₆)

δ ppm 2.41 (s, 3H)
4.35 (s, 1H)
7.28~7.52 (m, 4H)

硫酸塩同様、プロトネーションによる低磁場シフトが観測される。

【0024】シュウ酸塩 (I)-11

HPLC純度 98.7%

融点：159~161°C

¹H-NMR (300MHz: DMSO-d₆)

δ ppm 3.96 (s, 1H)
6.55~6.60 (m, 3H)
6.95~7.08 (m, 1H)

フリートとほとんど同じケミカルシフトであり、アミノ基へのプロトネーションの効果が弱いことがわかる。

【0025】以上のようにいずれの酸付加塩も純度の向上が観測され、形成した酸付加塩の汎過、単離によって精製でき、高純度品の3-エチニルアニリンが得られることがわかる。これらの酸付加塩は、非常に安定であり、空気中での保存（25°C、30日間）によても変色せず、品質の劣化が見られなかった。したがって精製とともに安定化も達成できていることがわかる。

【0026】実施例3. 酸付加塩の熱安定性評価

3-エチニルアニリンと、本発明の酸付加塩の安定性を評価する目的で、以下のような強制条件での熱安定性評価を行った。すなわち、サンプル1.0gを試験管にとり、開放系にて油浴温度60°Cでのサンプルの残存量を液体クロマトグラフィーにて定量した。その結果を表3に示した。

【0027】

【表3】

表3

	フレッシュ	1日	1週間	備考
3-エチニルアニリン	95.0%	93.5%	88.4%	比較例
硫酸塩	98.5%	98.3%	97.8%	本発明
p-トルエンスルホン酸塩	99.2%	99.1%	98.9%	"
メタスルホン酸塩	99.0%	98.9%	98.5%	"
シウク酸塩	98.7%	98.3%	96.8%	"

(注) 酸付加塩は、中和後、液体クロマトグラフィーにより測定した。

【0028】液体クロマトグラフィー測定条件

本体：島津LC-6A

カラム：TSK gel ODS-80TM

溶離液：メタノール／水=50/50、酢酸0.2%

トリエチルアミン0.2%

検出波長：254nm

比較例である3-エチニルアニリンが比較的容易に分解するのに対して、本発明の酸付加体は安定性が優れるこ

とがわかる。

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、空気によって酸化されやすく、精製の困難な3-エチニルアニリン化合物（油状物）を特定の酸付加塩（結晶）とし、精製することができる。また本発明の酸付加塩によれば、3-エチニルアニリン化合物の、大幅な安定化がはかられ、保存が容易になった。